

INFORME LABORATORIO DE HIDRO Y ELECTROMETALURGIA

PRÁCTICA 4. APLICACIÓN DEL SOFTWARE HSC PARA OBTENER DIAGRAMAS DE POURBAIX

DIEGO FERNANDO PACHECO SANTOS
COD. 2130694

GRUPO: B

PRESENTADO A:
Prof. JULIO ELIAS PEDRAZA ROSAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FISICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA, SANTANDER
2017



Universidad Industrial de Santander

TABLA DE CONTENIDO

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

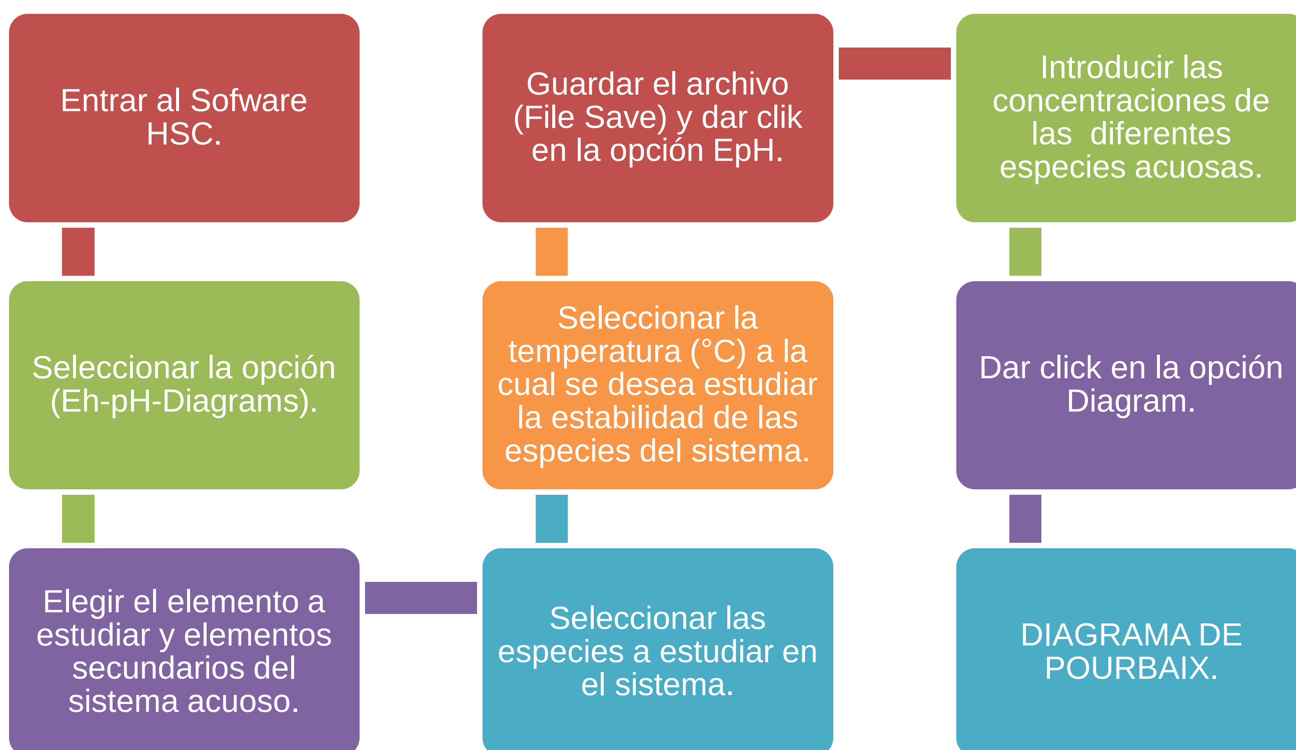
- ✓ Construir y analizar diagramas de Pourbaix de sistemas acuosos a diferentes condiciones, mediante la ayuda del software HSC.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Analizar la estabilidad de las especies iónicas y sólidas que existen en sistemas acuosos de Ag, Zn, Fe, Cu y Au.

- ✓ Familiarizarse con el software HSC para la elaboración de diagramas de Pourbaix de sistemas acuosos.

2 FLUJOGRAMA DEL PROCEDIMIENTO



3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Aplicación 1. Sistema $(Ag - H_2O)$

Utilizando el software HSC obtener el diagrama de Pourbaix considerando:

3.1.1 Las especies $Ag^{0}_{(s)}$, $Ag^{+1}_{(aq)}$, $Ag_2O_{(s)}$; concentraciones del ion metálico de $1M, 1 \times 10^{-3}M, 1 \times 10^{-6}M$; temperatura 25°C.

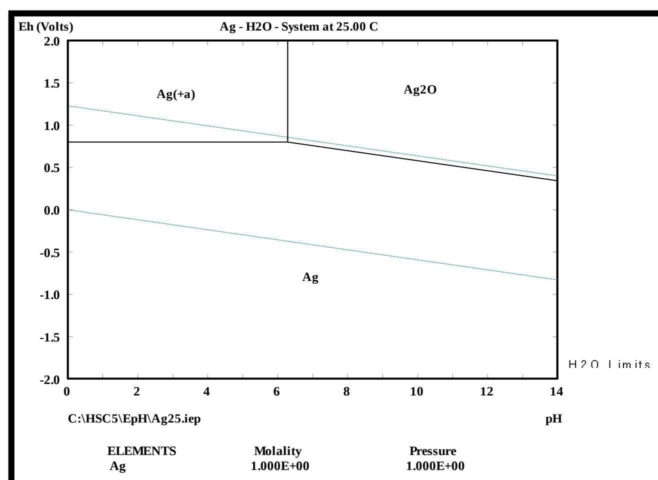


Figura 1. Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-H2O con concentración del ion metálico de 1M, a 25°C.

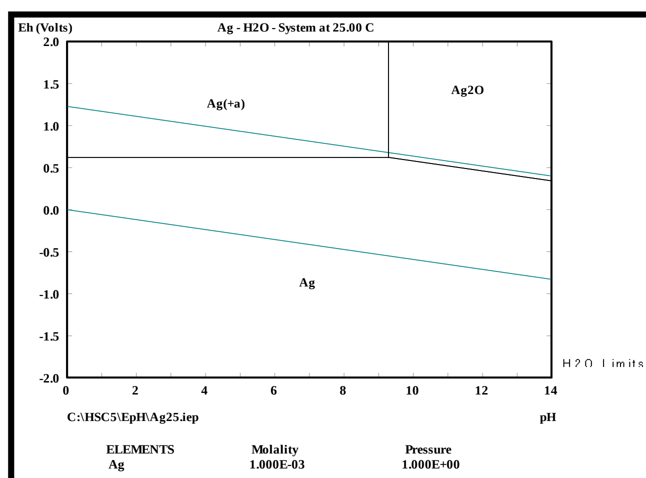


Figura 2. Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-H2O con concentración del ion metálico de $1 \times 10^{-3}M$, a 25°C.

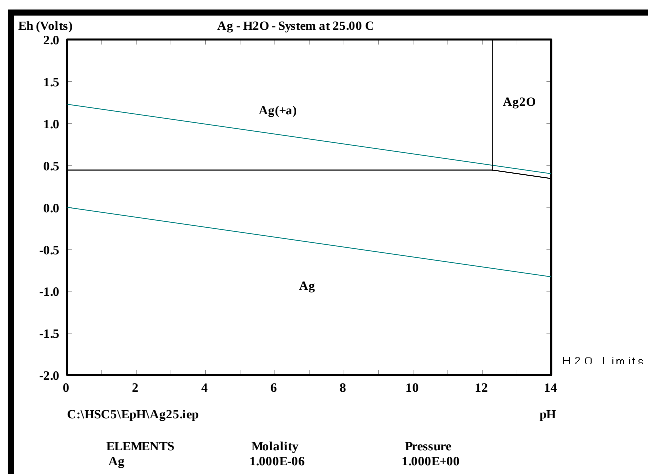


Figura 3. Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-H2O con concentración del ion metálico de $1 \times 10^{-6}M$, a 25°C.

En las figuras 1, 2 y 3, se observa que al mantener constante la temperatura e ir disminuyendo la concentración del ion metálico Ag^{+1}, la zona de estabilidad del Ag^{+1} en el agua aumenta. Por otro lado, en cada uno de los gráficos se observa que la región de estabilidad del óxido de plata ($Ag_2O_{(s)}$) se ve desplazada por la

región de estabilidad del ion metálico Ag^{+1}, por ende habrá mayor precipitación del óxido de plata a medida que aumenta la concentración del ion metálico en la solución acuosa.

3.1.2 Las especies $Ag^{0}_{(s)}$, $Ag^{+1}_{(aq)}$, $Ag_2O_{(s)}$; temperaturas de 50, 100, 250°C; concentraciones del ion metálico de $1 \times 10^{-3}M$

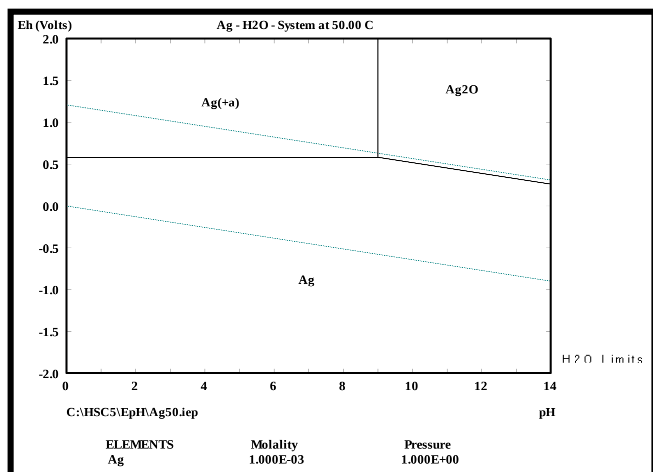


Figura 4. Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-H2O con concentración del ion metálico de $1 \times 10^{-3}M$, a 50°C.

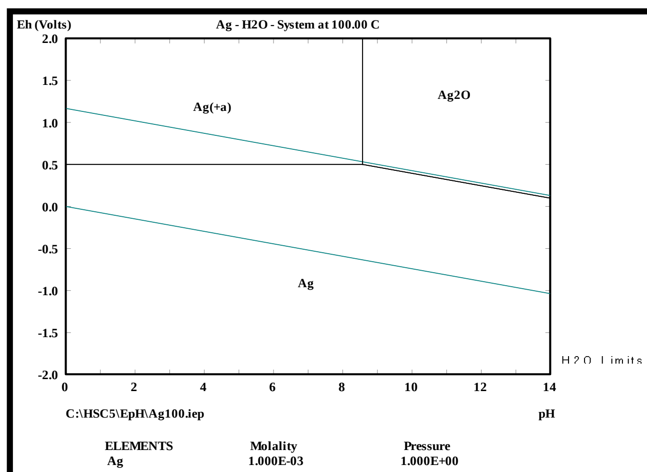


Figura 5. Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-H2O con concentración del ion metálico de $1 \times 10^{-3}M$, a 100°C.

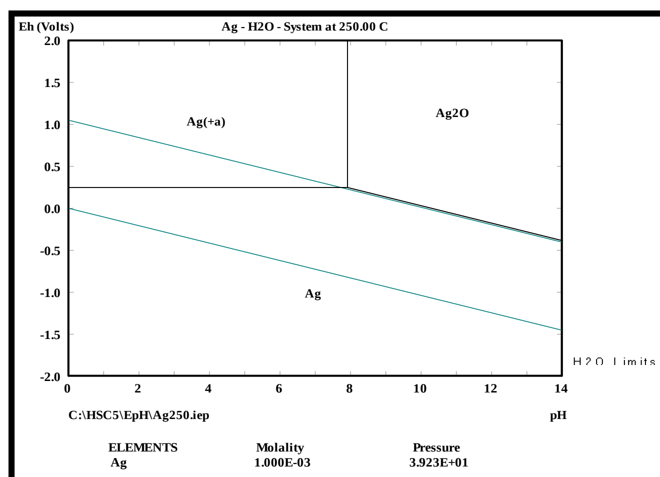


Figura 6. Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-H2O con concentración del ion metálico de $1 \times 10^{-3}M$, a 250°C.

En las figuras 4, 5 y 6, se observa como al mantener constante la concentración del ion metálico ($Ag^{+1} = 1 \times 10^{-3}M$) e ir intensificando la temperatura, hay un aumento en la zona de estabilidad del óxido de plata ($Ag_2O_{(s)}$), pero estos aumentos se hacen notorios con un incremento considerable de temperatura. Esto se debe principalmente a que, a temperaturas mayores, termodinámicamente aumenta la

estabilidad del oxígeno, con lo cual será posible obtener la plata como óxido a valores de potencial más bajos; estos valores serán tan bajos como alto sea el pH de la solución analizada.

3.1.3 Las especies $Ag^{0}_{(s)}, Ag^{+1}_{(aq)}, Ag^{+2}_{(aq)}, AgO^{-}_{(aq)}, Ag_2O_{(s)}, AgO_{(s)}, Ag_2O_{3\,(s)}, AgCl_{(s)}, Cl^{-}_{(aq)}$; concentración de las especies acuosas de $\mathbf{1 \times 10^{-3} M}$; a 25°C.

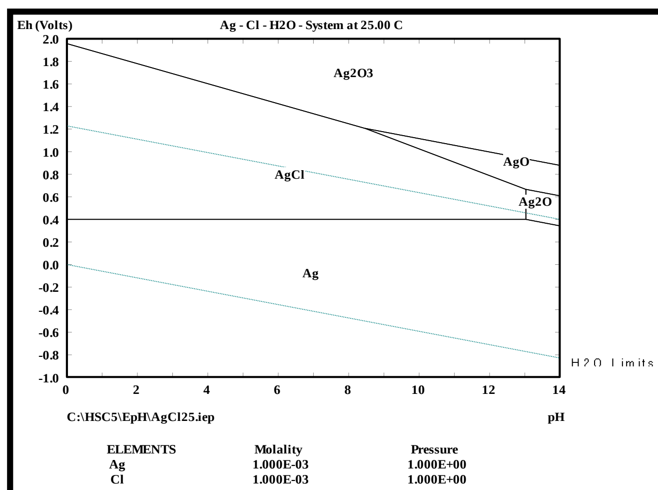


Figura 7. Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-Cl-H20 con concentración de especies acuosas de $1 \times 10^{-3} M$, a 25°C.

En la figura 7 se observa que al incluir cloro en nuestro sistema de estudio, se puede observar que La especie más estable en este diagrama es $Ag^{0}_{(s)}$ presentando la mayor estabilidad en la zona del agua, junto con una menor cantidad de $AgCl_{(s)}$. Por otro lado, la adición de iones cloro a la solución acuosa, promueve la formación de óxidos estables de plata en la solución, donde el $Ag_2O_{3\,(s)}$ posee mayor campo de estabilidad que el $Ag_2O_{(s)}$ y $AgO_{(s)}$ respectivamente.

En este diagrama cabe destacar, que al añadir cloro al sistema, los iones $Ag^{+1}_{(aq)}, Ag^{+2}_{(aq)}, AgO^{-}_{(aq)}, Cl^{-}_{(aq)}$, no son estables a una temperatura igual a 25°C.

3.1.4 Las especies $Ag^{0}_{(s)}, Ag^{+1}_{(aq)}, Ag^{+2}_{(aq)}, AgO^{-}_{(aq)}, Ag_2O_{(s)}, AgO_{(s)}, Ag_2O_{3\,(s)}, AgNO_{3\,(s)}, NO^{-}_{3\,(aq)}$; concentración de las especies acuosas de $\mathbf{1 \times 10^{-3} M}$; a 25°C

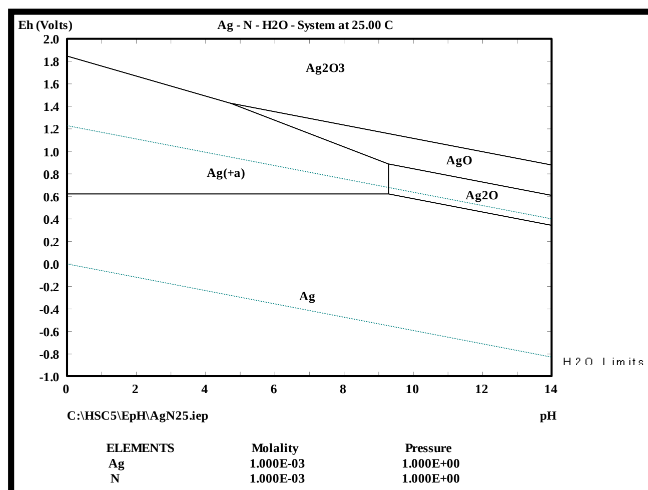


Figura 8. Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-N-H2O con concentración de especies acuosas de $1 \times 10^{-3} M$, a 25°C.

La figura 8 nos permite observar que la inclusión de iones nitrato y nitrato de plata, favorece nuevamente la tendencia inicial de mantener estables en la región de estabilidad del agua a las especies $Ag^{0}_{(s)}$ y Ag^{+1}, permitiendo la precipitación de óxidos de plata como el $Ag_2O_{(s)}$, $AgO_{(s)}$ y $Ag_2O_{3\,(s)}$, ocurriendo este último a altos potenciales.

3.1.5 Las especies $Ag^{0}_{(s)}, Ag^{+1}_{(aq)}, Ag^{+2}_{(aq)}, AgO^{-}_{(aq)}, Ag_2O_{(s)}, AgO_{(s)}, Ag_2O_{3\,(s)}, Ag(CN)^{-}_{2\,(aq)}, CN^{-}_{(aq)}, HCN_{(aq)}$; concentración de las especies acuosas de $\mathbf{1 \times 10^{-3} M}$; a 25°C.

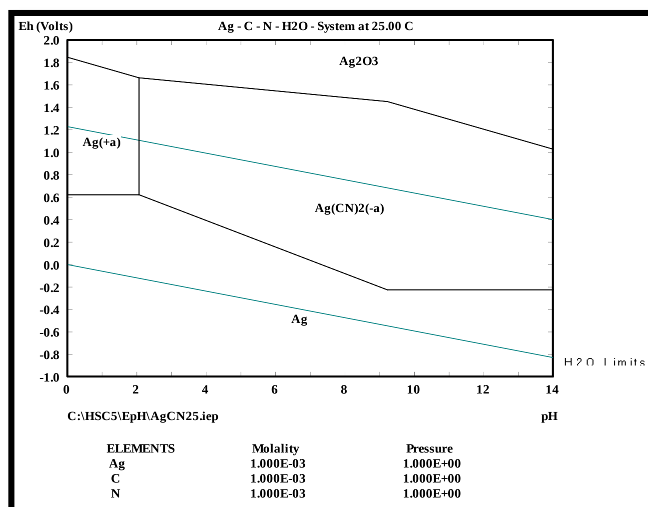


Figura 9. Diagrama de Pourbaix del sistema Ag-C-N-H2O; concentración de especies acuosas de $1 \times 10^{-3} M$, a 25°C.

En la figura 9, de igual forma que los sistemas anteriormente analizados, la fase $Ag^{0}_{(s)}$ presenta mayor estabilidad, pero en este caso su equilibrio en la zona del agua es menor en comparación con los otros sistemas, en los que no se agregó el ión cianuro, además la formación del ion metálico Ag^{+1} se ve bastante favorecida y es posible que se dé alguna precipitación en forma de $Ag_2O_{3\,(s)}$.

Es importante resaltar que el ion metálico Ag^{+1} es estable en agua y este ion se obtiene a pHs bastante bajos. También se tiene que la plata en un medio acuoso y en presencia del ión cianato se puede disociar más fácil.

3.2 Aplicación 2. Sistema $(Zn - H_2O)$

Utilizando el software HSC obtener el diagrama de Pourbaix considerando:

3.2.1 Las especies $\boldsymbol{Zn^{0}_{(s)}, Zn^{+2}_{(aq)}, ZnO^{-2}_{2\,(aq)}, ZnO_{(s)}, Zn(OH)_{2\,(s)}, ZnS_{(s)}, S^{-2}_{(aq)}, HS^{-}_{(aq)}, H_2S_{(aq)}}$; concentración de las especies acusas de $1\,M,\ 1\times10^{-3}M,\ 1\times10^{-6}M$; a 25°C.

En la figura 10 se puede observar que para altas concentraciones del ion metálico $Zn^{+2}_{(aq)}$ favorece la estabilidad total del zinc como fase metálica ($Zn^{0}_{(s)}$), sin embargo, en las figuras 11 y 12, se nota claramente como al disminuir la concentración del ion metálico, disminuye notoriamente la estabilidad del $Zn^{0}_{(s)}$, ya que aumenta la estabilidad de la especie química $ZnS_{(s)}$ en la región de estabilidad del agua, además de favorecer la formación de los iones $Zn^{+2}_{(aq)}\ y\ ZnO^{-2}_{2\,(aq)}$, los cuales aumentan su estabilidad en la región de equilibrio del agua al disminuir la concentración del ion metálico $Zn^{+2}_{(aq)}$.

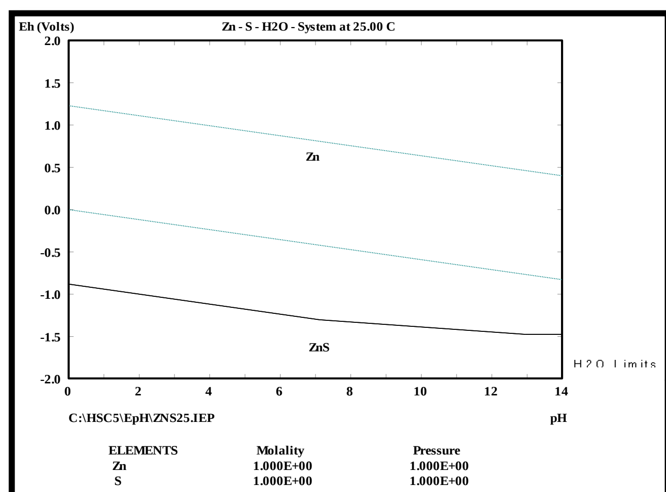


Figura 10. Diagrama de Pourbaix del sistema Zn-S-H2O con concentración de las especies acuosas de $1M$, a 25°C.

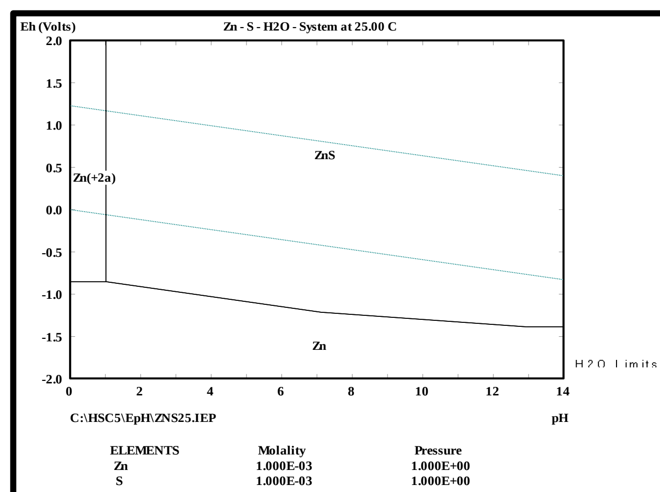


Figura 11. Diagrama de Pourbaix del sistema Zn-S-H2O; concentración de las especies acuosas de $1\times10^{-3}M$, a 25°C.

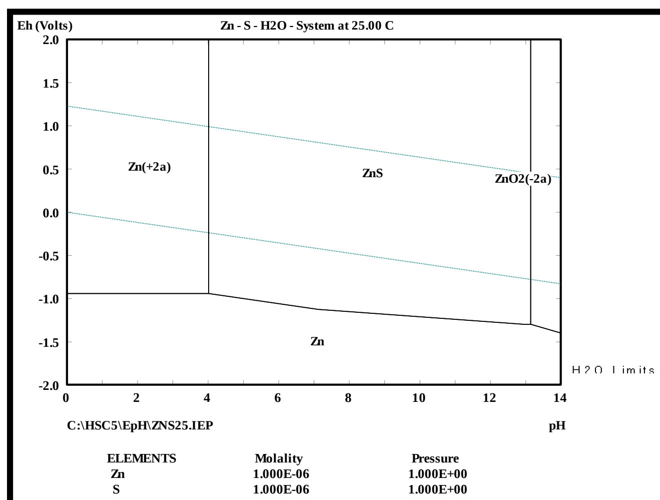


Figura 12. Diagrama de Pourbaix del sistema Zn-S-H2O con concentración de las especies acuosas de $1 \times 10^{-6} M$, *a 25°C.*

3.2.2 Las especies $Zn^0_{(s)}, Zn^{+2}_{(aq)}, ZnO_{2\,(aq)}^{-2}, ZnO_{(s)}, Zn(OH)_{2\,(s)}, ZnS_{(s)}, S^{-2}_{(aq)}, HS^-_{(aq)}, H_2S_{(aq)}$; temperatura de 50, 100, 250°C; concentración de las especies acuosas de $1 \times 10^{-3}\ M$.

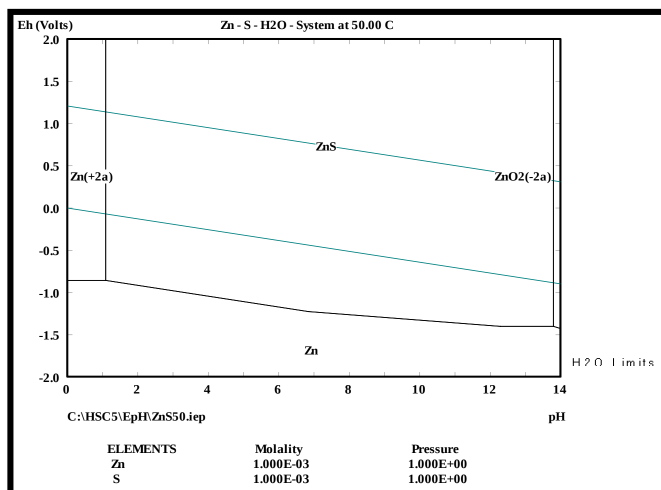


Figura 13. Diagrama de Pourbaix del sistema Zn-S-H2O; concentración de las especies acuosas de $1 \times 10^{-3} M$, *a 50°C.*

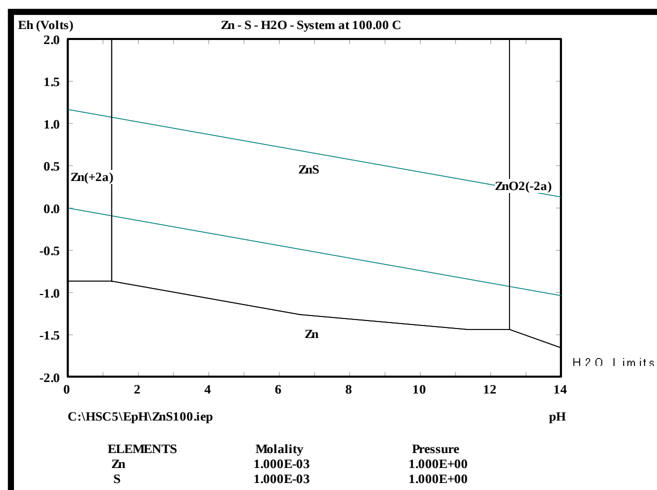


Figura 14. Diagrama de Pourbaix del sistema Zn-S-H2O; concentración de las especies acuosas de $1 \times 10^{-3} M$, *a 100°C.*

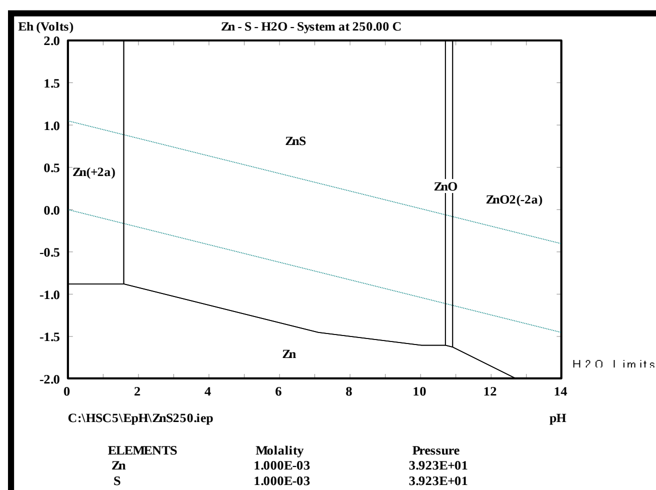


Figura 15. Diagrama de Pourbaix del sistema Zn-S-H2O; concentración de las especies acuosas de $1 \times 10^{-3} M$*, a 250°C.*

En las figuras 13, 14 y 15, se observa como al aumentar la temperatura en la solución acuosa, se favorece la formación y estabilidad del óxido de zinc $ZnO_{(s)}$ en la zona de equilibrio del agua a valores de pH altos, además la región de estabilidad termodinámica del $ZnS_{(s)}$ se ve disminuida por el aumento de la estabilidad y precipitación de las fases $ZnO_{(s)}\ y\ ZnO_2^{-2}$, mientras que la región de estabilidad del ion zinc como $Zn_{(aq)}^{+2}$ no es afectada de manera notoria. De la misma forma, disminuye la región de estabilidad del zinc en su fase metálica $Zn_{(s)}^{0}$. La presencia de las líneas verticales resultan de las reacciones químicas con H+, siendo independientes del potencial E.

3.2.3 Las especies $\boldsymbol{Zn_{(s)}^{0}, Zn_{(aq)}^{+2}, ZnO_{2\,(aq)}^{-2}}$, $\boldsymbol{[Zn(CN)_4]_{(aq)}^{-2}}$, $\boldsymbol{ZnO_{\,(s)}, CN_{(aq)}^{-}, HCN_{(aq)}}$; concentración de las especies $1 \times 10^{-3}\ M$; a 25°C.

En la figura 16 se observa como al agregar ácido cianhídrico al sistema de Zn-S-H2O, ocasiona que el ion $[Zn(CN)_4]_{(aq)}^{-2}$ presente la mayor estabilidad en el sistema, la cual termina por desplazar por completo las fases en las que el zinc se encuentra como óxido, siendo estables en la región de estabilidad del agua solamente las fases $[Zn(CN)_4]_{(aq)}^{-2}\ y\ Zn_{(aq)}^{+2}$, con lo cual, serán dichas especies iónicas las presentes cuando este sistema se encuentre en solución acuosa a temperatura ambiente.

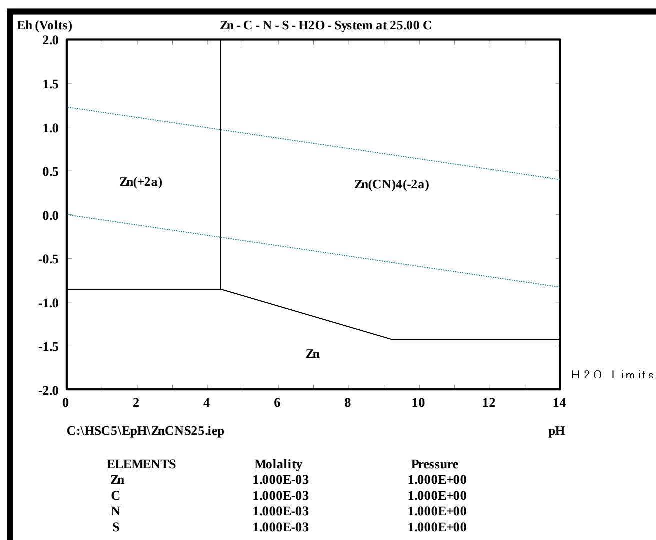


Figura 16. Diagrama de Pourbaix del sistema Zn-C-N-S-H2O; concentración de las especies acuosas de $1 \times 10^{-3} M$*, a 25°C.*

3.3 Aplicación 3. Sistema $(Cu - H_2O)$

Utilizando el software HSC obtener el diagrama de Pourbaix considerando las siguientes especies $Cu^0_{(s)}, Cu^{+1}_{(aq)}, Cu^{+2}_{(aq)}, CuO_{(s)}, Cu_2O_{(s)}, CuO_2^{-2}{}_{(aq)}, Cu(OH)_{2\,(s)}$, $[Cu(NH_3)]^{+2}_{(aq)}, [Cu(NH_3)_2]^{+2}_{(aq)}, [Cu(NH_3)]^{+2}_{(aq)}, [Cu(NH_3)_4]^{+2}_{(aq)}, NH_{3\,(aq)}, NH_4^+{}_{(aq)}$; concentración de las especies acuosas no metálicas de 1M; 25°C; para:

3.3.1 Concentración de especies acuosas metálicas 1M.

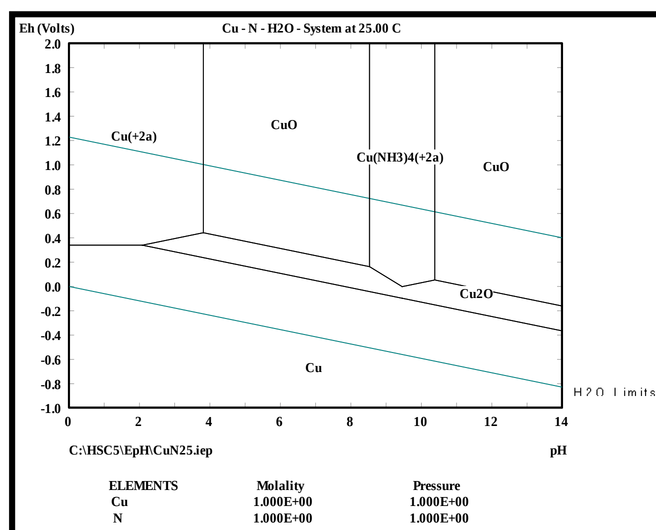


Figura 17. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-N-H2O; concentración de las especies acuosas metálicas de $1M$*, a 25°C.*

3.3.2 Concentración de especies acuosas metálicas $\mathbf{1 \times 10^{-3}}\ \boldsymbol{M}$.

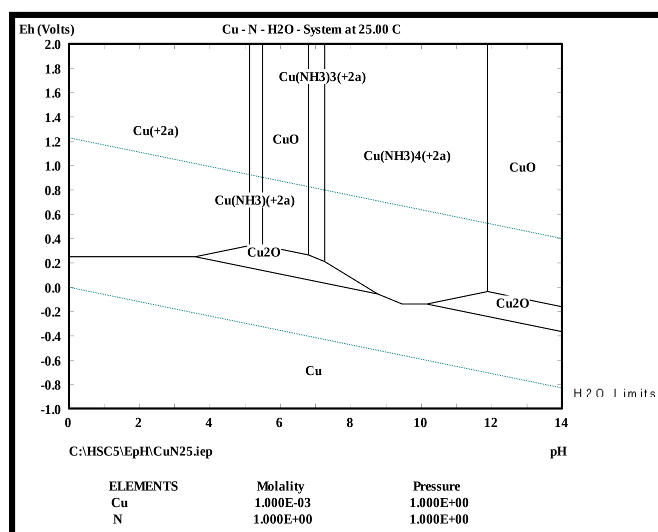


Figura 18. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-N-H2O; concentración de las especies acuosas metálicas de $1 \times 10^{-3} M$, *a 25°C.*

3.3.3 Concentración de especies acuosas metálicas $\mathbf{1 \times 10^{-6}}\ \boldsymbol{M}$.

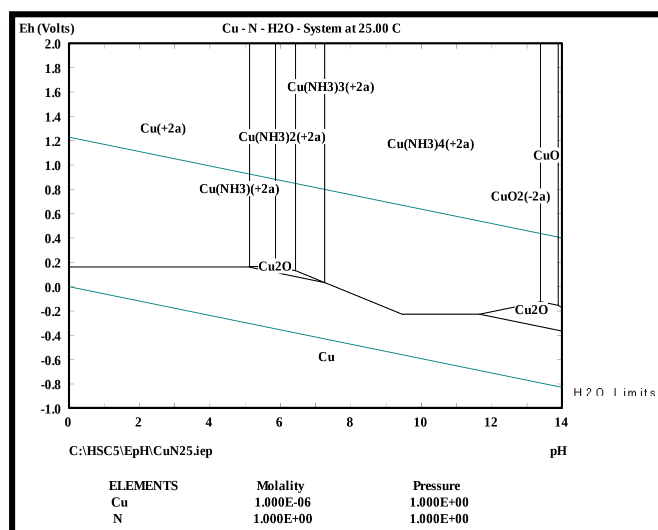


Figura 19. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-N-H2O; concentración de las especies acuosas metálicas de $1 \times 10^{-6} M$, *a 25°C.*

A temperatura de 25ºC y a concentraciones de 1M, 1x10^{-3}M y 1x10^{-6}M (Figura 17, 18 y 19 respectivamente), se aprecian todas las especies excepto los iones $Cu^{+1}_{(aq)}$, y $CuO^{-2}_{2\,(aq)}$, debido a que no son termodinámicamente estables y que la concentración que se encuentran son muy bajas, siendo así su potencial nulo. Sin embargo, para concentraciones de las especies acuosas metálicas igual a 1x10^{-6}M,

se observa la formación de $CuO_{2\ (aq)}^{-2}$, en la zona derecha del diagrama en un margen muy limitado.

En los diagramas también se observa que al ir disminuyendo la concentración de las especies acuosas metálicas, se favorece la estabilidad de iones amoniacales en el la solución acuosa, por lo tanto la zona de estabilidad del $Cu_{(aq)}^{+2}$, aumenta hacia la derecha y a su vez, disminuye notoriamente las zonas de estabilidad de los óxidos de cobre $CuO_{(s)}\ y\ Cu_2O_{(s)}$.

La presencia en cada uno de estos diagramas del ion complejo $[Cu(NH_3)_4]_{(\boldsymbol{aq})}^{\boldsymbol{+2}}$, nos indica que teóricamente podemos lixiviar con amoniaco soluciones de cobre siempre y cuando el potencial Eh y el pH sean los especificados en el diagrama. Así mismo, la formación del complejo conlleva a un aumento en la solubilidad del Cu en soluciones amoniacales por la formación del $[Cu(NH_3)_4]_{(\boldsymbol{aq})}^{\boldsymbol{+2}}$.

3.4 Aplicación 4. Sistema $(\boldsymbol{Fe - H_2O})$

Utilizando el software HSC obtener el diagrama de Pourbaix considerando:

3.4.1 Las especies $\boldsymbol{Fe_{(s)}^0}, \boldsymbol{FeO_{(s)}}, \boldsymbol{Fe_3O_{4\ (s)}}, \boldsymbol{Fe_2O_{\ 3(s)}}$; a 25°C.

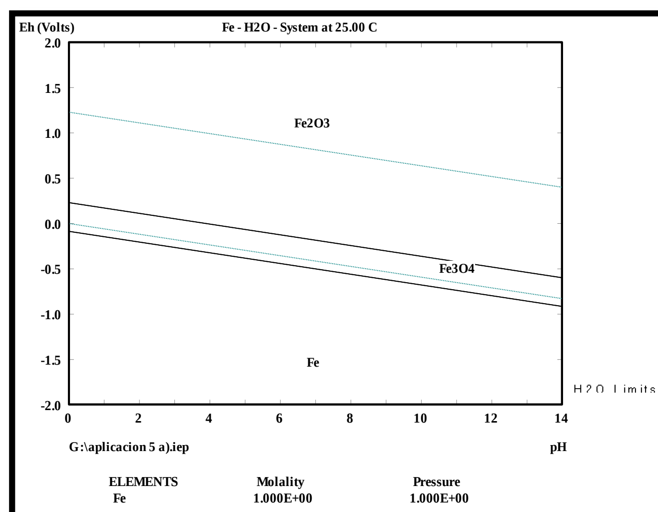


Figura 20. Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-H20, concentración de 1M; temperatura de 25°C.

A las condiciones de concentración y temperatura indicadas en la figura 20, se favorece la estabilidad del hierro en sus fases $Fe_3O_{4\ (s)}(magnetita)\ y\ Fe_2O_{\ 3(s)}\ (hematita)$, en la región de estabilidad de agua, esto justifica la tendencia normal del hierro a corroerse en presencia de agua o incluso en atmosferas oxidantes donde se presenta como $Fe_2O_{\ 3(s)}$, ya que es la zona con mayor estabilidad, tal como lo indica el diagrama, desplazando de esta

manera al hierro metálico, $Fe^{0}_{(s)}$, sólo a condiciones reductoras. Además, se observa que el óxido de hierro (II), $FeO_{(s)}$, no es estable a bajas temperaturas.

3.4.2 Las especies $\boldsymbol{Fe^{0}_{(s)}, FeO_{(s)}, Fe_3O_{4\,(s)}, Fe_2O_{\,3(s)}, FeCO_{3\,(s)}, Fe^{+2}_{(aq)}, Fe^{+3}_{(aq)}}$, $\boldsymbol{FeS_{(s)}}$, $\boldsymbol{FeS_{2\,(s)}}$, $\boldsymbol{S^{-2}_{(aq)}}$, $\boldsymbol{HS^{-}_{(aq)}}$, $\boldsymbol{H_2S_{(aq)}}$, $\boldsymbol{CO_{2\,(g)}}$; concentración de las especies acuosas de $1 \times 10^{-3}\,M$; presión parcial del CO_2 de 1×10^{-3} atmósferas; a 25°C.

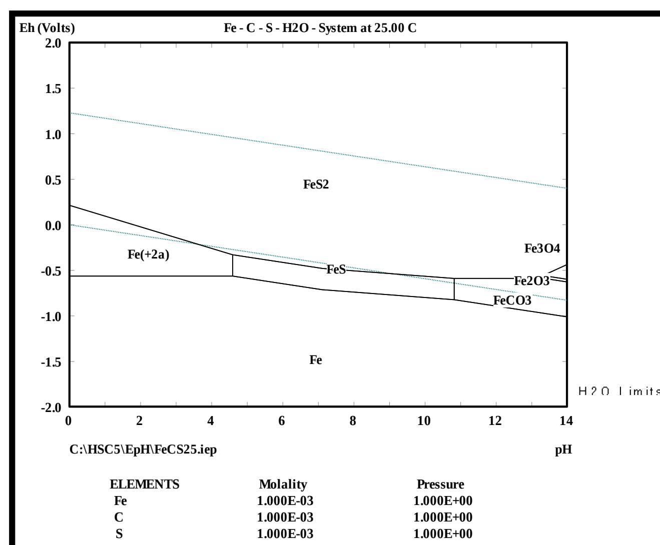


Figura 21. Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-C-S-H2O, concentración de las especies acuosas de $1 \times 10^{-3}\ M$; a 25°C.

En la figura 21, se observa como con la inclusión de elementos como el azufre y el carbono en el sistema, la estabilidad de las fases de óxidos de hierro ($Fe_3O_{4\,(s)}, Fe_2O_{\,3(s)}$) se ve disminuida casi en su totalidad; esto se debe principalmente que la tendencia termodinámicamente es más estable entre el hierro y el azufre comparado con la unión del hierro al oxígeno, de ahí que la región de mayor estabilidad en el sistema sea $FeS_{2\,(s)}$. Por otro lado, el hierro metálico $Fe^{0}_{(s)}$ tiene una zona considerable de estabilidad, pero ésta es completamente nula en el agua. Finalmente, la fase carbonato $FeCO_{3\,(s)}$ se presenta, al igual que las fases de óxido, como una fase poco estable y limitada a regiones de reducción.

3.5 Aplicación 5. Sistema $(Au - H_2O)$

Utilizando el software HSC obtener el diagrama de Pourbaix considerando:

3.5.1 Las especies $Au^{0}_{(s)}$, $Au^{+1}_{(aq)}$, $Au^{+3}_{(aq)}$, $Au_2O_{3(s)}$, $Au(OH)_{3\,(s)}$; concentración de las especies acuosas de $1 \times 10^{-3}\ M$; a 25°C.

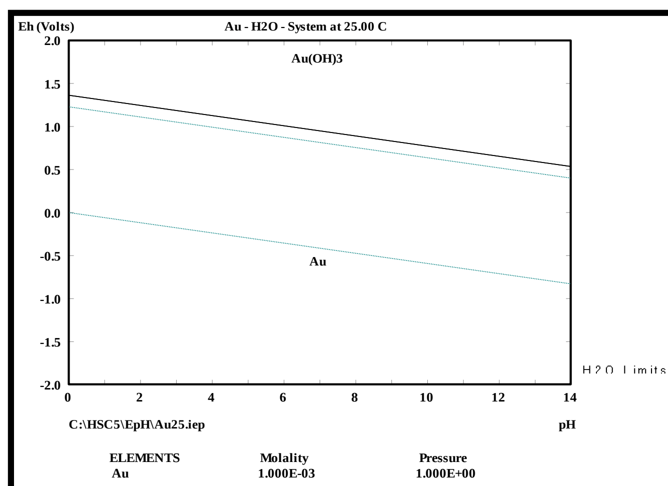


Figura 22. Diagrama de Pourbaix del sistema Au-H20, concentración de las especies acuosas de $1 \times 10^{-3}\ M$; a 25°C.

Bajo las condiciones indicadas en la figura 22, la estabilidad del oro en su fase metálica, $Au^{0}_{(s)}$, es tan amplia que abarca toda la región de estabilidad del agua y también las condiciones reductoras; esto explica en gran medida el carácter pasivo que exhibe frente a la corrosión el oro, el cual le permite incluso no presentarse como oxido en condiciones oxidantes, ya que el $Au_2O_{3(s)}$ no es estable a bajas temperaturas como se puede observar en el diagrama.

3.5.2 Las especies $Au^{0}_{(s)}$, $Au^{+1}_{(aq)}$, $Au^{+3}_{(aq)}$, $Au_2O_{3(s)}$, $Au(OH)_{3\,(s)}$, $Au(CN)^{-}_{2\,(aq)}$, $CN^{-}_{(aq)}$, $HCN_{(aq)}$; concentración de las especies acuosas de 1×10^{-3} M; a 25°C.

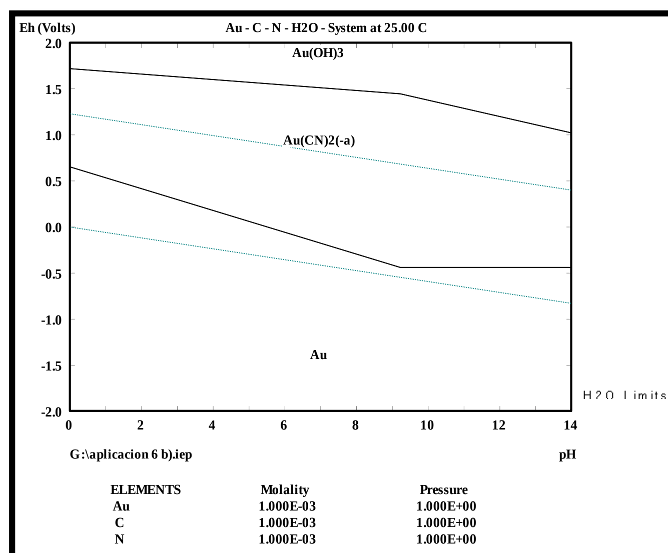


Figura 23. Diagrama de Pourbaix del sistema Au-C-N-H2O, concentración de las especies acuosas de 1×10^{-3} M; a 25°C.

Bajo las condiciones indicadas en la figura 23 y con la adición de ácido cianhídrico al sistema, la región de estabilidad del oro como fase metálica $Au^{0}_{(s)}$ se ve desplazada casi que únicamente a condiciones reductoras; esto se debe a que, en presencia de ácidos como el HCN, el oro tiende a formar iones $Au(CN)^{-}_{2\,(aq)}$ y puede precipitar como $Au(OH)_{3\,(s)}$ al aumentar el potencial en el sistema.

En la obtención del oro utilizando ácidos como el HCN, es recomendable trabajar en zonas de reducción básicas.

4 CONCLUSIONES

- ✓ Los diagramas de Pourbaix representan la estabilidad termodinámica de las especies químicas en un determinado sistema, mediante el control de los valores de pH y potenciales de óxido-reducción de las especies presentes.

- ✓ Las especies en los diagramas de Pourbaix se van formando a medida que se incrementa la temperatura y disminuyen las concentraciones de las especies acuosas metálicas. En soluciones más diluidas, estas especies solubles tienen mayores áreas de estabilidad en el diagrama.



- ✓ La aplicación de los diagramas de Pourbaix es fundamental para el manejo y control del equilibrio químico y la formación de especies deseadas (evitando la formación de especies no deseadas) en los procesos de síntesis inorgánicas.

- ✓ Los diagramas de Pourbaix para los sistemas Me-H_2O son adecuados para analizar la lixiviación de óxidos simples, como por ejemplo algunos de los vistos anteriormente (CuO, ZnO, Cu_2O, etc.) o de metales.

5 OBSERVACIONES

- ✓ Actualizar y mantener en constante revisión la versión de software HSC utilizado para la elaboración de los diagramas de Pourbaix con el fin de garantizar óptimos resultados.

- ✓ La construcción e interpretación de diagramas termodinámicos puede emplearse como una alternativa didáctica para el aprendizaje de los procesos de óxido-reducción.

6 BIBLIOGRAFÍA

- ✓ Manual del usuario del software HSC.